



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 214/26, B32B 27/30, H01M 14/00, H01L 31/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/58973</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月30日(30.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01693</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月14日(14.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/165679 1997年6月23日(23.06.97) JP 特願平9/353521 1997年12月22日(22.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530-0015 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 北原隆宏(KITAHARA, Takahiro)(JP/JP) 浅野興三(ASANO, Kozo)(JP/JP) 石割和夫(ISHIWARI, Kazuo)(JP/JP) 東畑好秀(HIGASHIHATA, Yoshihide)(JP/JP) 樋口達也(HIGUCHI, Tatsuya)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AND USE THEREFO</p> <p>(54)発明の名称 テトラフルオロエチレン共重合体およびその用途</p> <p>(57) Abstract A tetrafluoroethylene copolymer comprising 30 to 81 % by mole of tetrafluoroethylene and 70 to 19 % by mole of at least one other monomer, wherein the polymer chain is terminated with a carbonate group and which has a melt flow rate (200 °C, load 5 kg) of 0.1 to 100 g/10 min and a melting point of 90 to 200 °C. The copolymer can be directly and firmly bonded to other materials, such as general-purpose resins, while maintaining the excellent chemical resistance, weather resistance, solvent resistance, nontackiness, electrical insulating properties, antifouling properties, and flame retardancy inherent in fluororesins, can be molded at a lower temperature than the conventional fluororesins, heat-fused to and coextrudable together with general-purpose resins not possessing heat resistance, and can be molded at low temperature.</p>		

(57)要約

テトラフルオロエチレン 30 モル%～81 モル%と少なくとも 1 種の他のモノマー 70～19 モル%からなり、ポリマー鎖末端がカーボネート末端であり、0.1～100 g/10 分のメルトフローレート (200℃, 5 kg 荷重)、および 90～200℃の融点を有するテトラフルオロエチレン共重合体。この共重合体は、フッ素樹脂の優れた耐薬品性、耐候性、耐溶剤性、非粘着性、電気絶縁性、防汚性、難燃性を維持したまま、汎用樹脂などの他の材料に対して直接、強固に接着でき、従来のフッ素樹脂より低温で成形ができ、耐熱性のない汎用樹脂との熱融着、共押出が可能であり、低温成形が可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CJ	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

テトラフルオロエチレン共重合体およびその用途

発明の分野

本発明は、テトラフルオロエチレン共重合体に関し、さらに詳しくは、
5 種々の有機材料や無機材料からなる基材に対して強固に接着しうる透明性
に優れるテトラフルオロエチレン共重合体、並びにそれを用いた積層体、
フィルムおよび太陽電池用表面フィルムまたは透明充填材に関する。

背景技術

従来一般的に使用されている成形用フッ素樹脂には、テトラフルオロエ
10 チレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロ
エチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、テ
トラフルオロエチレン／エチレン共重合体（E T F E）などがある。

これらフッ素樹脂は、優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、摺
動性、電気絶縁性、難燃性を有しているので、自動車、産業機械、O A機
15 器、電気・電子機器などの分野で広く用いられている。

一方、フッ素樹脂は、一般的に機械的強度や寸法安定性が不十分であつ
たり、価格的に高価であったりする。

そこでフッ素樹脂の長所を最大限に生かし、欠点を最小とするため、フ
ッ素樹脂と他の有機材料または無機材料との接着または積層化の検討が行
20 われている。

しかし、フッ素樹脂は表面エネルギーが小さいので、一般に他の材料と
の親和性が乏しく、接着力が低く、フッ素樹脂と他の材料（基材）とを直
接接着することは困難である。フッ素樹脂と他の材料と熱融着しても、接
着強度はなお不十分である。

25 フッ素樹脂と他の材料とを接着させる方法として、次のような方法が主

に検討されている：

1. フッ素樹脂フィルムの表面を、ナトリウムエッチング、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理に付した後、両者を接着する方法。

2. 基材の表面を、サンドブラスター処理などで物理的に粗面化した後、
5 両者を接着する方法。

3. 接着剤を用いて両者を接着する方法。

前記1および2の方法は、前処理工程を必要とし、全体の工程が複雑となるので、生産性が悪い。その上、接着力が不十分であり、得られた積層体の外観上の問題、例えば着色や傷も生じやすい。

10 前記3の方法で用いる接着剤の検討も種々行われている。一般にハイドロカーボン等の接着剤はフッ素樹脂との接着性が不十分であり、積層体も、接着剤層の耐薬品性、耐水性、耐候性が不十分であるために、温度変化や環境変化により接着力が維持できなくなり、信頼性に欠ける。

ところで、従来のフッ素樹脂の融点は250℃以上であるため、成形を
15 通常300℃以上の温度で行う必要があるが、この成形温度は、汎用樹脂（例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS、ポリアセタール、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリウレタンなど）やこれら汎用樹脂を用いた繊維強化樹脂

（FRP）の適切な成形温度範囲より高い。従って、このような汎用樹脂
20 のフィルムとフッ素樹脂フィルムとを熱融着させるためには、300℃以上の温度を必要とするが、そのような高い温度では、汎用樹脂が分解、発泡または着色を起こし、実用的でない。またこれら汎用樹脂とフッ素樹脂を多層共押出をすることは、前記の成形温度の違いから困難である。

ポリテトラフルオロエチレンの性質を改良する為に、種々のモノマー
25 をテトラフルオロエチレンと共重合させることは、古くから知られている。

5

10

20

たポリマーの性質として、融点以外は具体的に記載されていない。

25

それらの燃焼時に発生する CO_2 に起因する地球温暖化現象等の環境破壊が先進国および開発途上国を問わず、重要な問題となっている。そのような状況の下、太陽光発電は、無尽蔵の太陽輻射エネルギーを利用するクリーンな代替エネルギー源としてすでに実用化されている。

5 しかし、太陽電池の製造原価が高いため、広く一般に普及する段階まで至っていないのが現状である。そこで、結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、銅インジウムセレン化物、化合物半導体等の光起電力素子自体の光電変換効率の向上と同時に、太陽電池モジュール全体としての光電変換効率の向上や生産加工方法の改良を行う必要がある。

10 特に、太陽電池モジュールとしての光電変換効率の向上や生産加工方法の改良に関しては、光起電力素子の被覆材料特性、例えば透明性が大きく関係している。

太陽電池モジュールの基本構造の概略断面図を図3に示す。絶縁基板4に光起電力素子3が設けられ、該光起電力素子3の保護層として透明充填材層2、さらに最外層（表面に露出している層）として表面フィルム1が
15 設けられている。したがって、表面フィルムとしては、光の透過性が良く、長期間屋外で太陽光に暴露されることから、耐候性や耐熱性に優れたものでなければならない。また外部からの衝撃に対して光起電力素子を保護できる耐衝撃性、透明性を疎外するような異物の付着防止性や、またそのような異物を簡単に除去できる防汚性が要求される。さらに透明充填材層または直接光起電力素子上に貼り合わせて使用する場合、充填材層や素子との接着性が必要となる。

こうした要求を考慮して、表面フィルム1としてテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン
25 （PCTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニル

エーテル共重合体 (PFA)、ポリフッ化ビニル (PVF)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、ポリフッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素重合体を用い、充填材層 2 にエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) またはブチラール樹脂を用いた太陽電池モジュールが特開平 7-297439 号公報に記載されている。しかし、含フッ素重合体は本質的に他の材料との接着性に劣り、その結果、表面フィルム 1 や充填材層 2 のズレ、剥離が生じてしまう。

そこで、含フッ素重合体に無水マレイン酸やビニルメトキシシランなどに代表されるカルボキシ基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有する hidrocarbon 系単量体をグラフト重合した含フッ素重合体を接着剤に用いた発明 (たとえば、特開平 7-18035 号公報、特開平 7-25952 号公報、特開平 7-25954 号公報、特開平 7-173230 号公報、特開平 7-173446 号公報、特開平 7-173447 号公報など) や、ヒドロキシアルキルビニルエーテルのような官能基を含む hidrocarbon 系単量体をテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンと共重合した含フッ素共重合体とイソシアナート系硬化剤とを含む接着性組成物を硬化させ、ポリ塩化ビニルとコロナ放電処理された ETFE との接着剤としてに用いる発明 (たとえば、特開平 7-228848 号公報) が成されている。

これら、hidrocarbon 系の官能基モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素樹脂を用いた接着剤組成物は耐熱性が不十分で、含フッ素樹脂フィルムとの複合体の製造工程において高温で加工するときに、分解や発泡が生じて、接着強度を低下させたり、剥離したり、着色したりする。

発明の概要

本発明の第 1 の目的は、前記のような従来技術の問題点を解決し、フッ素樹脂の優れた耐薬品性、耐候性、耐溶剤性、非粘着性、電気絶縁性、防汚性、難燃性を維持したまま、汎用樹脂や金属、ガラス、結晶シリコン、
5 多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどの他の材料に対して直接、強固に接着できるフッ素樹脂を提供することである。

本発明の第 2 の目的は、従来のフッ素樹脂より低温で成形ができ、耐熱性のない汎用樹脂との熱融着、共押出が可能であるフッ素樹脂を提供することである。

10 本発明の第 3 の目的は、従来のフッ素樹脂に比べて非常に透明性が高いフッ素樹脂を提供することである。

本発明の第 4 の目的は、成形加工性、耐候性、接着性、透明性に優れた太陽電池用の表面フィルムまたは透明充填材を提供することである。

本発明の第 5 の目的は、層間が強固に結合されたフッ素樹脂層を含む積
15 層体を提供することである。

そこで、本発明は、テトラフルオロエチレン 30 モル%～81 モル%と少なくとも 1 種の他のモノマー 70～19 モル%からなり、ポリマー鎖末端がカーボネート末端であり、

20 0.1～100 g / 10 分のメルトフローレート (200℃, 5 kg 荷重)、および

90～200℃の融点、

を有するテトラフルオロエチレン共重合体、このテトラフルオロエチレン共重合体からなる層と他の材料の層とを含んでなる積層体、並びにこのテ
25 トラフルオロエチレン共重合体からなる太陽電池用表面フィルムまたは透明充填材を提供する。

好ましい態様では、テトラフルオロエチレン共重合体中のテトラフルオロエチレンの割合が40モル%～81モル%であり、少なくとも1種の他のモノマーの割合が60～19モル%であり、該共重合体のメルトフローレート（200℃，5kg荷重）は1.0～100g/10分であり、更に
5 該共重合体は、230℃で10～10³sec⁻¹の臨界剪断速度を有する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例における接着強度の測定に用いる試験片の製造方法を説明する図である。

図2は、引張剪断法による接着強度の測定方法を説明する図である。

10 図3は、太陽電池モジュールの基本構造の概略断面図である。

図4は、実施例におけるフィルム引裂き強度の測定に用いた試験片の平面図である。

発明の詳細な説明

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の特徴の1つは、他の材料との接着性が優れていることであるが、この優れた接着性は、ポリマー鎖末端構造と共重合体の熔融粘度特性に起因していると考えられる。
15

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体のポリマー鎖末端は、カーボネート末端である。このようなカーボネート末端は、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを用いることにより導入することができる。

20 このカーボネート末端が、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の他の材料に対する接着性を非常に向上させている。

このカーボネート末端は、他の材料が、例えばポリアミドの場合は、主鎖のアミド結合や末端のアミノ基またはカルボキシル基との、芳香族ポリエステルの場合は主鎖のエステル結合や末端のヒドロキシ基またはカルボキシル基との、エポキシ樹脂の場合は主鎖中のヒドロキシ基やカルボキシル
25

基との反応性が高い。

接着に寄与するカーボネート末端の含有量が、赤外線吸収スペクトルにおける主鎖の CH_2 基に起因する 2881 cm^{-1} での吸収ピークの高さに対する、末端カーボネート基に起因する 1808 cm^{-1} での吸収ピークの高さの比（ $1808\text{ cm}^{-1} / 2881\text{ cm}^{-1}$ ）で表して、0.7以上であると、テトラフルオロエチレン共重合体は優れた接着性を有する。

この比の好ましい範囲は、0.7～5.0であり、さらに好ましくは1.0～3.0である。

この比が大きくなると、分子量が低くなり、上記範囲より大きいと機械的強度が低下し、実用上、好ましくない。

なお、上記の「吸収ピークの高さ」とは、赤外吸収スペクトルにおける1つの吸収ピークをとり、そのピークの両裾部を結ぶ線分およびピークの最高点からの垂線の交点と、ピーク最高点とを結ぶ線分の長さを意味する。

さらに本発明において重要なことは、熱融着において、相手基材の材料、例えば汎用樹脂が熱分解しない温度で融着できることであり、テトラフルオロエチレン共重合体が、そのような温度で、十分に流動できる粘度であることが必要である。例えば、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリブチレンテレフタレート、ポリメタクリレート等の汎用樹脂の好ましい熱融着温度範囲は約 $150^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ である。従って、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体もこの温度範囲で熔融でき、流動できる熔融粘度を有している必要がある。

そこで、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、 200°C 、5 kg荷重において、 $0.1 \sim 100\text{ g} / 10\text{ 分}$ 、好ましくは $1.0 \sim 100\text{ g} / 10\text{ 分}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 50\text{ g} / 10\text{ 分}$ のメルトフローレート（MFR）を有し、 $90 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の融点を有している。

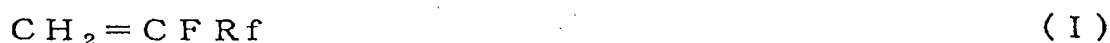
さらに本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、230℃で10～10³sec⁻¹の範囲の臨界剪断速度を有しており、従来のフッ素樹脂よりも低温で成形できる。この臨界剪断速度の故に、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、単独でフィルム、チューブ、パイプ等の成形品に成形できることはもちろんのこと、汎用樹脂との共押出成形もできる。

好ましい1つの形態では、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、TFE 40～81モル%、Et 6～43モル%、HFP 10～30モル%のモノマー組成を有している。

TFEの割合があまり多くなると重合速度が低下するので、より好ましいモノマー組成は、TFE 40～60モル%、Et 24～43モル%、HFP 10～30モル%である。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、HFPの含有量の増加と共に連続的にその融点が降下し、また結晶性も低下するので透明性は向上する。

別の好ましい形態では、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、TFE、HFPおよびEtに加えて、変性モノマーとして、式：



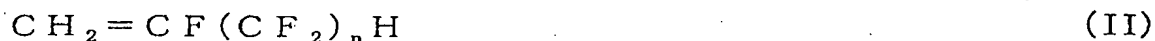
(式中、Rfは炭素数2～10のフルオロアルキル基である。)で示されるフルオロビニル化合物を含んでいてよい。

Rfの炭素数が2より少ないとテトラフルオロエチレン共重合体の改質(たとえば、共重合体の成形時や成形品のクラック発生の抑制)が十分になされず、一方10より多くなると重合反応性の点で不利になるので、好ましい炭素数範囲は2～10である。

得られる共重合体の耐熱性の点からは、Rf基はパーフルオロアルキル基、ω-ハイドロまたはω-クロロパーフルオロアルキル基であるのが最

も好ましい。

このようなフルオロビニル化合物のうち、共重合性、モノマーの製造時の経済性、得られた共重合体の物性から、式：



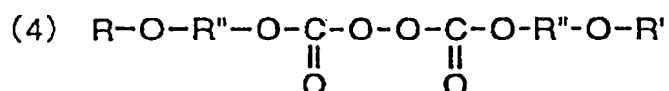
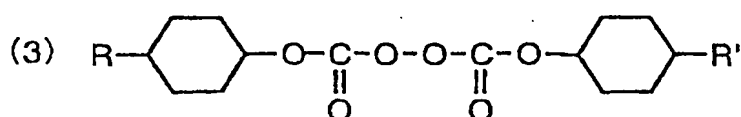
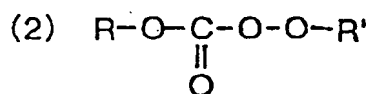
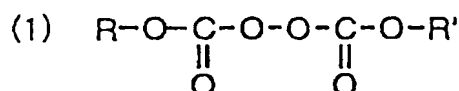
5 (式中、 n は2～10の数である。)

で表されるフルオロビニル化合物が好ましく、とりわけ n が3～5の数であるフルオロビニル化合物 (II) が好ましい。

変性モノマーとしてフルオロビニル化合物 (I) を用いる場合のモノマー組成は、テトラフルオロエチレンとエチレンのモル比が40:60～90:10であり、フルオロビニル化合物の含有量が（共重合体全体に対し、
10 0～10モル%であり、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が（共重合体全体に対して）10～30モル%である

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、ETFEの重合に採用されている重合方法によって製造することができる。

15 ポリマー鎖末端にカーボネート基を導入する為に、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の製造には、パーオキシカーボネートを重合開始剤として用いる。パーオキシカーボネートとしては、下記式 (1) ～ (4)：



- 5 (式中、RおよびR'は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、R''は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基を表す。)
- 10

で示される化合物が好ましく用いられる。

とりわけ、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、

15 ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどが好ましい。

重合方法としては、工業的にはフッ素系溶媒を用い、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを使用した水性媒体中での懸濁重合が好ましいが、

他の重合方法、例えば溶液重合、塊状重合、なども採用できる。

フッ素系溶媒としては、ハイドロクロロフルオロアルカン類（例えば、 CH_3CClF_2 , $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{FCF}_3$, $\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$, $\text{CF}_2\text{CClCF}_2\text{CFHCl}$ ）、クロロフルオロアルカン類（例えば、 $\text{CF}_2\text{CClCFCl}$
5 CF_2CF_3 , $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ ）、パーフルオロアルカン類
（例えば、パーフルオロシクロブタン, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, CF_3
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）が使用で
き、中でもパーフルオロアルカン類が好ましい。

溶媒の使用量は、懸濁性、経済性の面から、水に対し10～100重
10 量%とするのが好ましい。

重合温度は特に限定されないが、0～100℃でよい。共重合体中のエチレンーエチレン連鎖生成による耐熱性の低下を避けるためには、一般に低温が好ましい。

重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度などの他の
15 重合条件に応じて適宜定められるが、通常0～50 kgf/cm² Gであって
よい。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の製造に際しては、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤、例えばイソペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなど
20 のアルコール；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルな
どのハロゲン化炭化水素を用いることができる。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を積層できる相手材料として
は、

（本発明のテトラフルオロエチレン共重合体以外の）フッ素樹脂；
25 熱可塑性樹脂、例えばポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロ

ン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 1 0、ナイロン 4 6、ナイロン 6 1 2
など)、ポリエステル (ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレ
フタレートなど)、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリ(メタ)アク
リレート、スチレン系樹脂、ABS 樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレンビニ
ルアルコール樹脂、セルロース系プラスチック、変性ポリフェニレンエー
テル;

熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂 (グリシジルエーテル型、グリシジ
ルエステル型、グリシジルアミン型など)、不飽和ポリエステル樹脂、フ
ェノール樹脂 (ノボラック樹脂)、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂;

10 珪素質材料、例えばガラス系材料 (硬質ガラス、軟質ガラス、ガラス繊
維など)、結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、粘土
類、セメント;

金属材料、例えばアルミニウム系金属材料、鉄系金属材料、銅系金属材
料、ニッケル、チタン;

15 合成ゴム;天然繊維;木材;紙類;皮革類
などが挙げられる。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体が積層できる相手材料の中
でも、最も強固に接着しうる材料は、分子鎖中にアミド基または／およびエ
ポキシ基を含有するポリマー材料であり、これを中間層とし、少なくとも
20 1 つの本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の層を有する 3 層または
それ以上の積層体を形成することができる。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体をポリアミド樹脂から成形さ
れた物品の表面に積層することにより、ポリアミド樹脂に、耐溶剤性、特
にアルコール (例えば、メタノール、エタノールなど) またはメチルー
25 ーブチルエーテルなどを含む改質ガソリン、酸などに対する耐薬品性や不

透過性を付与することができる。

中間層として使用できる分子鎖中にアミド基を有するポリマーの具体例として、(1) ポリアミド系樹脂、(2) ポリアミド系エラストマー、(3) ポリアミド系樹脂アロイなどが例示できる。

5 具体例は以下の通りである。

(1) 環状脂肪族ラクタムの開環重合；脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸との縮合；アミノ酸の縮重合；不飽和脂肪酸の二量化により得られる炭素数 3 6 のジカルボン酸を主成分とするいわゆるダイマー酸と短鎖二塩基酸との共重合等で合成されるポリアミド系樹脂。

例えば、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 10、ナイロン 6, 12、ナイロン 4, 6、ナイロン 3, 4、ナイロン 6, 9、ナイロン 12、ナイロン 11、ナイロン 4、またナイロン 6/6, 10、ナイロン 6/6, 12、ナイロン 6/4, 6、ナイロン 6/12、ナイロン 6/6, 6、ナイロン 6/6, 6/6, 10、ナイロン 6/4, 6/6, 6、ナイロン 6/6, 6/6, 12、ナイロン 6/4, 6/6, 10、ナイロン 6/4, 6/12 などの共重合ポリアミド類。

ポリアミド樹脂の平均分子量は、通常 5,000～500,000 である。これらのポリアミド樹脂の中でも本発明の積層チューブに好ましく使用されるのは、ポリアミド 11、12、6, 10 である。

(2) ポリアミド成分を結晶性のハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとする AB 型ブロックタイプのポリエーテルエステルアミドおよびポリエーテルアミドエラストマーであるポリアミドエラストマー。これは、例えば、ラウリルラクタムとジカルボン酸およびテトラメチレングリコールとの縮合反応から得られる。

ハードセグメント部のポリアミドの炭素数およびソフトセグメント部の炭素数の種類並びにそれらの割合、あるいはそれぞれのブロックの分子量は、柔軟性と弾性回復性面から自由に設計できる。

(3) ポリアミド系アロイ

5 (3. 1) ポリアミド／ポリオレフィン系アロイ

例えば、デュポン社製ザイテルST、旭化成株式会社製レオナ4300、三菱化学株式会社製ノパミッドST220、株式会社ユニチカ製ナイロンEX1020等。

(3. 2) ポリアミド／ポリプロピレン系アロイ

10 例えば、昭和電工製システマーS。

(3. 3) ポリアミド／ABS系アロイ

例えば、東レ株式会社製トヨラックSX。

(3. 4) ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系アロイ

15 例えば、日本GEプラスチック製ノリルGTX600、三菱化学株式会社製レマロイB40等。

(3. 5) ポリアミド／ポリアリレート系アロイ

例えば、株式会社ユニチカ製X9。

20 分子鎖中にエポキシ基を有するポリマーの具体例は、エポキシ基を含有したポリエチレン樹脂(例えば、日本ポリオレフィン株式会社製レクスパールRA3150)、エポキシ樹脂等である。

中間層をはさんで本発明のポリテトラフルオロエチレン共重合体の層と反対側の層を形成する材料の具体例は以下の通りである。

25 ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、ABS樹脂、ポリアミドイミド、ポリエ

ーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリアラミド、ポリアセタール、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、セロハンなどの樹脂；

ニトリルブタジエンゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンアクリロゴム、エチレンプロピレングム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレングム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、塩素化
10 ポリエチレングム等の合成ゴムおよび天然ゴム。

スチレン系、塩化ビニル系、オレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系、およびウレタン系熱可塑性エラストマー。

アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルト
15 等の金属や金属化合物、およびこれら金属の2種以上からなる合金類。

合金類の具体例としては、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼；Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金；黄銅、青銅(ブロンズ)、珪素青銅、珪素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金；ニッケルマンガン(Dニッケル)、ニッケル-アルミニウム(Zニッケル)、ニッケル-珪素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金等が挙げられる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融
25 メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダ

イジング、溶射などによって他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施してもよい。

5 接着性をさらに向上させることを目的として、金属表面にリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよい。

10 アルミニウム系金属材料としては、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting 用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に、防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、15 クロム酸を用いた陽極酸化を行って酸化被膜を形成したもの(アルマイト)や、そのほか前述の表面処理を施したものをを用いることもできる。

鉄系金属材料としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、铸铁類などを用いることができる。

20 さらに上記鉄系金属材料の表面に他の金属をメッキしたもの、例えば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など；浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの；クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの；電気的防食法を施したもの(例えば、ガルバニック鋼板)などを用いることができる。

25

結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系材料、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート(GRC)、炭素繊維強化コンクリート(CFRC)、
5 R C)、軽量気泡発泡コンクリート(ALC)、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、粘土類、ホウ素系、炭素系材料など。

天然繊維、木材、紙類、皮革類などの天然の有機物。

- 10 反対側の層は、1種またはそれ以上の層から形成することができ、また、意匠性を目的として、反対側層の外側または内側に着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

- また、本発明のポリテトラフルオロエチレンの層、中間層および反対側層それぞれが持つ特性を損なわない範囲で、それぞれの層に適当な補強剤、
15 充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他の適当な添加剤を含有させることも可能である。

このような添加剤によって、熱安定性、表面硬度、耐摩耗性、帯電性、耐候性、その他の性質を向上することができる。

- このような積層体の製法は、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の形態、中間層に用いる材料の形態、および有機材料の種類や形態、無機材料の種類や形状に応じて、適宜選択される。
20

例えば、反対側層が熱可塑性樹脂の場合、多層共押出しで各層を同時に一体化し、フィルム形状、チューブ形状、ホース形状、ボトル形状、タンク形状の成形品を製造することができる。

- 25 また、そのようにして得られた多層フィルムの反対側層面に、グラビア

印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷により、意匠を付与してもよい。さらに、印刷されたフィルムを金属板、合板、石膏ボード、石綿スレート板等に貼り合わせ、建材の化粧パネルやシステムキッチン材として使用できる。

- 5 反対側層が金属、合板、ゴム、ガラス、シリコーンなどを含む場合は、あらかじめ、中間層と本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を共押出しによりフィルム状、チューブ状、シート状、ホース状、ボトル状に成形し、熱活性化によって反対側層と積層すればよい。

- 10 このようにして得られた多層フィルムまたは多層シートは、SPモールド成形、インモールド成形等においてインサートフィルム表皮材として利用でき、成形品の最外層として、耐候性、耐汚染性、耐湿性、耐薬品性に優れた本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の層を提供することができる。

- 15 このようにして得られる成形品の例として、自動車のバンパー、ドアトリム、計器板、装飾モール等、家庭電化製品、OA機器等の表示板、電照式看板、ディスプレイ、また、携帯電話等が挙げられる。

- 近年、自動車燃料配管におけるフィラーホースが、低級アルコールを含むガソリンに対するバリアー性改善の目的で、ゴム単体(NBR等)ホースから、ゴムとポリアミド樹脂の積層ホースやゴムとフッ素ゴムの積層ホース、ポリアミド単体ホース等へ移行している。
- 20

しかしながら、ポリアミド樹脂およびフッ素ゴムは共に、燃料透過に対するバリアー性の点で不十分である。

- 反対側層をゴム層、例えばNBR単体、又はNBRと塩化ビニルのコンパウンドとし、該層を最外層とした本発明の3層ホース、さらに、最内層に導電NBR層を用いた4層ホースは、フィラーホースとしての燃料透過
- 25

バリアー性と、燃料等に添加されているアミンに対する耐食性に優れている。また、最外層のゴム層は、アラミド繊維等で補強してもよい。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、粉体の形状で使うことができ、この場合、あらかじめ形成された反対側層と中間層とからなる積層フィルム、チューブ、ホース、ボトル、タンク等に、テトラフルオロエチレン共重合体の粉体を静電塗装等で積層することができる。

また、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、有機溶剤分散体または水性分散体として使用してもよく、この場合も粉体の場合と同じく、反対側層と中間層との積層フィルム、チューブ、ホース、ボトル、タンク等に、常套の方法でコーティングすることができる。

近年、農業ハウス用フィルムは、環境に与える影響を考慮して、塩化ビニル樹脂フィルムの代替としてのポリオレフィンフィルムを用いた農業ハウスの需要が増している。一方、長期耐候性に優れるフッ素樹脂(ETFE)のフィルムも市場を伸ばしつつある。しかしながら、フッ素樹脂フィルムは、流滴加工性や、防霧加工性に問題があり、その改善が望まれている。

本発明の3層フィルムの反対側層として流滴剤と防霧剤(フッ素系界面活性剤、例えばダイキン工業(株)ユニダインDS-401)により処理したポリオレフィンを用いた場合、積層フィルムは、長期耐候性と流滴、防霧性に優れた農業ハウスフィルムとして使うことができる。

その他の用途例として、以下のような用途がある。

反対側層をポリエチレン(例えば、高密度ポリエチレン)やポリアミド等から形成すると、積層体から形成したボトルは、薬液用ボトル(特に半導体用薬液ボトル)として使用できる。

反対側層を塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン、紙などから形成すると、

積層フィルムは、建材用壁紙材として使用できる。

反対側層をポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンなどから形成すると、積層体は、表面に撥水機能を必要とする傘、雨具、人工芝等にも使用できる。

- 5 反対側層を塩化ビニル樹脂等から形成すると、積層チューブまたはパイプは、配管として使用できる。

本発明の積層体は、雑貨、ごみ箱、漁業・養魚タンク、食品包装材、浴槽、ユニットバス、換気扇、照明枠等を使用できる。

- 10 反対側層をEPDM等のゴムから形成し、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を最内層とする積層チューブは、耐ロングライフクーラント(LLC)性に優れたラジエーターチューブとして使用できる。

積層体の厚さは、3層の場合25~10000 μ m、好ましくは40~4000 μ mであってよい。本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の厚さは、5~2000 μ m、好ましくは10~1000 μ mであってよい。

- 15 中間層の厚さは、5~1000 μ m、好ましくは、5~500 μ mであってよく、反対側層の厚さは、10~5000 μ m、好ましくは15~3000 μ mであってよい。

- 20 本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を単独でフィルムとする場合、その厚さは用途や目的により選択され、特に限定されないが、通常10~3000 μ m、好ましくは20~500 μ m、より好ましくは20~300 μ mである。

- 25 薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行う時の取り扱いが困難で、しわや破損、外観不良が起こりやすく、また接着強度、機械的強度、耐薬品性の点でも不十分となる場合がある。厚すぎるフィルムはコストや、接合して他の材料と一体化するときの作業の点で

不利である。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体のフィルムには、特性を損なわない範囲で適当な補助剤、充填材、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他適宜添加剤を含有させることもできる。

- 5 このような添加剤の配合によって、熱安定性、表面硬度、耐摩耗性、耐候性、帯電性、その他の性質を改良することができる。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体のフィルムは、目的とするフィルム
の形状に応じて、熔融押出成形法、粉体塗装法、水性または有機溶
剤分散体を塗装したのち連続した皮膜としてフィルムを得る方法などによ
り製造できる。特に、生産性、得られるフィルムの品質などの観点から、
10 熔融押出成形法が好ましい。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体と他の材料との一体化は、テ
トラフルオロエチレン共重合体フィルムと他の材料の基材とを重ね合わせ
て圧縮成形する方法；一方の材料に他方を塗装する方法；多層共押出成形
15 法、多層ブロー成形法、インサート成形法、多層トランスファー成形法、
多層射出成形法などによりフィルム成形と同時に一体化する方法などが採
用でき、なかでも、生産性や品質などの観点から、多層共押出成形法、多
層ブロー成形法が好ましい。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体と他の材料との接着は、加熱
20 などによる熱活性化によって行うことができ、さらには熱熔融接着が好ま
しい。代表的な接着方法として、熱ロール法や、熱プレス法が挙げられ、
更に、高周波加熱法、マイクロ法、真空圧着法（真空プレスなど）、空気
圧法なども採用でき、材料の種類や形状、などによって適宜選択できる。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体フィルムは、前記のごとく、
25 種々の形状、大きさ、厚さを持つように製造でき、種々の材料に対する優

れた接着性と、フッ素樹脂のもつ優れた特性により、広範囲の用途に使用されうる。

用途の具体例としては、化学プラント配管に巻き付ける防食テープ、船舶のデッキなどの配管に巻き付けるテープ、その他の配管用防食テープ；
5 看板、農業用温室、その他の温室の屋根材あるいは側壁、外装材の表面のような、耐候性を付与する用途；太陽電池の光起電素子の光入射側表面に設ける透明な表面被覆材；耐汚染性に優れた内装材、などである。さらに、食品包装材、薬品包装材のような耐薬品性を必要とする用途にも使用できる。

10 さらに、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、OA機器のハウジング、食品加工装置、調理機器などの防汚性、非粘着性、低摩擦性を必要とする装置・機器、撥水撥油性ガラス、液晶ディスプレイなどの液晶関連材料、自動車関連材料などに使用できる。

次に本発明のテトラフルオロエチレン共重合体層と他の材料の層とからなる積層体について、他の材料の具体例と共に説明する。

15 本発明のテトラフルオロエチレン共重合体層を中間層として、他のフッ素樹脂の層と熱可塑性樹脂層とを積層することができる。

そのような他のフッ素樹脂の具体例は、テトラフルオロエチレンーフル
20 レンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ビニリデンフルオ
25 レンー含フッ素オレフィン系共重合体などである。

他のフッ素樹脂の平均分子量は、通常、2,000～1,000,000であってよい。これらフッ素樹脂の中でも、比較的融点の低い、PVDF、ビニリデンフルオライド共重合体またはエチレンー含フッ素オレフィン系共重合体が好ましい。

5 ビニリデンフルオライド共重合体とは、ビニリデンフルオライドと、これと共重合可能な少なくとも一種の含フッ素モノマーからなる樹脂状共重合体である。ここでビニリデンフルオライドと共重合可能な含フッ素モノマーとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロ
10 ピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロイソブチレン、ヘキサフルオロアセトン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、フルオロ(アルキルビニルエーテル)などが例示される。

エチレンー含フッ素オレフィン系共重合体とは、エチレンとTFEおよび/またはCTFEとの、モル比が10/90～60/40である樹脂状
15 共重合体である場合により、それらと共重合可能な第3の含フッ素モノマーを、エチレンとTFEおよび/またはCTFEとの合計量に対して0～15モル%含んでいてよい。第3の含フッ素モノマーとしては、 $CZ_2 = CZ(CF_2)_wZ$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_wZ$ (式中、Zは水素原子またはフッ素原子、wは1～8の整数である。)、 $CH_2 = C(CF_3)_2$ で示される
20 化合物が挙げられる。

このような比較的融点の低いPVDF、ビニリデンフルオライド共重合体またはエチレンー含フッ素オレフィン系共重合体を、熱可塑性樹脂としてのポリアミド樹脂と共押出しする場合、ポリアミド樹脂の著しい劣化を
25 伴わない混練温度および成形温度範囲で十分な熔融流動性を確保するためには、剪断速度 100 sec^{-1} で 250°C での熔融粘度が $10 \sim 10^5 \text{ poise}$

であるP V D F、ビニリデンフルオライド共重合体またはエチレンー含フッ素オレフィン系共重合体を使用することが好ましい。中でも、剪断速度 100 sec^{-1} で 250°C での熔融粘度が $10 \sim 10^5 \text{ poise}$ であるエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、積層体の燃料透過性を低く維持しながら柔軟性、低温耐衝撃性などを保持し、しかも、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体層を中間層として、熱可塑性樹脂との同時多層押出しにより積層体を作成するのに最適である。

エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体の特性を損なうことなく、比較的高価な第3の含フッ素モノマーの使用量を低減できる点において、
10 エチレン／テトラフルオロエチレンのモル比が $10/90 \sim 38/62$ で、それらと共重合しうる第3の含フッ素モノマーがエチレンとテトラフルオロエチレン合計量に対して約 $0.1 \sim 5$ モル%含まれるエチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体が最も好ましい（特公昭62-58615号公報参照）。

15 本発明の積層体におけるそれぞれの層は、本発明の目的を損なわない範囲で、ガラス繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維、芳香族ポリエステル繊維などの繊維状の強化材；炭酸カリシウム、タルク、マイカ、クレイ、カーボン粉末、グラファイト、ガラスピースなどの無機充填材料；金属粉末；ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアイミドなどの耐熱性樹脂；着色剤；難燃剤；摺動用添加剤などの
20 充填材を含んでよい。その配合量は、樹脂 100 重量部に対して $1 \sim 70$ 重量部である。

先に例示した珪素質材料のなかで、とりわけガラス系材料に対して本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は良好な接着性を示す。

25 本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の層とガラス系材料とからな

る積層体は透明性を有し、テトラフルオロエチレン共重合体がガラス表面に撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与えるので、この積層体は、光学関連部品、液晶関連部品、自動車用ガラスなどに用いることができる。

- 5 また、この積層体は、難燃性、透明性、耐候性、破損時の飛散防止性を兼ね備えた建材用防火安全ガラスとして使用することができる。

車両、航空機、建築物などに用いる内壁、天井、ドアなどの表面材として、従来、樹脂板にウールやアクリルなどからなる布を貼り付けてなる積層体が知られているが、布を用いているので、防炎性に劣る。そこで、防
10 炎性に優れた表面材としてガラスクロスなどのガラス繊維布を用いることが考えられるが、ガラス繊維は皮膚刺激性を有する場合がある。本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、ガラスクロスに対しても優れた接着性を示すので、これをガラスクロスに積層すれば、ガラスクロスの持つ欠点を解決することができる。

- 15 耐候性や耐汚染性に優れた化粧板として、ポリビニリデンフルオライドとアクリル樹脂を共押出して成膜した2層フィルムのアクリル樹脂面と塩化ビニル樹脂フィルムとを熱ラミネートした化粧板が知られている。しかし、ポリビニリデンフルオライドの耐溶剤性および耐汚染性は不十分である。

- 20 本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、ポリビニリデンフルオライドと同等またはそれ以上の熔融押出適性を有しているので、ポリビニリデンフルオライドと同様に共押出しによりアクリル樹脂との2層フィルムが製造でき、さらに塩化ビニルと熱ラミネートして化粧板を得ることができる。このようにして製造した化粧板は、優れた耐溶剤性、耐候性、耐汚
25 染性を有している。

本発明の積層体の外側（ホース、チューブ、パイプなどの場合は外層）または内側（ホース、チューブ、パイプなどの場合は内層）に、補強、防汚、帯電防止、または低温衝撃性改良を目的として、熱可塑性樹脂層（例えばPVC）または熱可塑性エラストマーを含むゴム層（例えばEPDM）を同時共押出時にあるいは同時共押出後に設けることもできる。また、5 コルゲート加工によりチューブに柔軟性を付与することもできる。

本発明の積層体の形状は、成形体、例えばホース、パイプ、チューブ、シート、ガasket、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器等であり、多層共押出成形、多層ブロー成形、多層射出成形を用い10 れば任意の形状の成形体を得られる。

本発明の積層体の特に好ましい用途は、耐サワーガソリン用、耐アルコール燃料用、耐メチルトーブチルエーテル用、耐ガソリン添加剤（アミンなど）入燃料用、インク、塗料用、廃液輸送用、高温液体輸送用、スチー15 ム配管用のチューブ、パイプ、容器や、ラジエーターホースなどである。積層体がチューブである場合、フッ素樹脂層が最内層であることが好ましい。

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、図3に示した太陽電池モジュールの表面フィルム1として、及びまたは透明充填材層2として使用することができる。

20 本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を表面フィルムとして使用する場合、その厚さは、通常10～500 μ m、好ましくは30～200 μ mである。表面フィルム中には、透明性、耐候性を損なわない程度にガラス等からなる繊維、不織布、ビーズ、紫外線吸収剤、顔料、その他適宜添加剤を添加することも可能である。

25 また、起電力素子は前記表面フィルムにて直接被覆することもできるし、

外部からの衝撃からの保護、表面フィルム起電力素子との密着性をより強固にする目的で、透明充填材層を設けても良い。

その場合の透明充填材層には、従来から使用されているエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、エポキシ基含有ポリエチレン、フッ素ゴム等があり、特にEVAが透明性、柔軟性、接着性、安価であることから好ましい。さらに、有機過酸化物で架橋したEVAが耐熱性、耐候性の面で好ましい。

一方、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体を透明充填材層として使用する場合、その厚さは、通常1.0~1000 μm 、好ましくは50~500 μm であり、表面フィルムとしては従来のフッ素樹脂表面フィルムを用いることが出来る。透明充填材層には、耐傷付性や耐衝撃性を改善する目的で、透明性等を損なわない程度にガラス等からなる繊維、不織布、ビーズを配合または一体成形してよい。その他、硬化促進剤、紫外線吸収剤などの添加剤を配合してもよい。

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例で得た共重合体の組成および物性は、次のようにして測定した。

ポリマー中のモノマー組成

^{19}F -NMRチャートから求める。

融点

セイコー型DSC装置を用い、10℃/分の速度で昇温したときの融解

ピークを記録し、極大値に対応する温度を融点とする。

MFR

東洋精機製作所株式会社製メルトインデクサーを用い、200℃、5 kg 荷重下で、直径2 mm、長さ8 mmのノズルから単位時間（10分間）に流出する共重合体の重量（g）を測定する。

赤外線吸収スペクトル（1808 cm⁻¹/2881 cm⁻¹の吸収比）

パーキンエルマー社製フーリエ変換赤外分光光度計を用い、約0.4 mm 厚のフィルムについて赤外線吸収スペクトルを測定し、1808 cm⁻¹での吸収ピークの高さの、2881 cm⁻¹での吸収ピークの高さに対する比を計算する。

ヘイズ値（曇度）

東洋精機製作所株式会社製ヘイズメーターを用いて測定した。試料の厚みは2 mmである。

臨界剪断速度

- 15 東洋精機製作所株式会社製キャピログラフを使用し、キャピラリー（ダイ長さ10 mm、ダイ穴直径1 mm）を用いて230℃で測定し、メルトフラクチャーの発生しはじめる剪断速度を臨界剪断速度とする。

実施例 1

- 内容積4 Lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1 Lを入れ、真空にした後、パーフルオロシクロブタン400 gおよびヘキサフルオロプロピレン800 gを入れ、槽内温度を35℃、攪拌速度を580 rpmに保った。さらに、CH₂=CF(CF₂)₃H 2.0 gおよびシクロヘキサン1.5 gを仕込んだ後、テトラフルオロエチレン/エチレン/パーフルオロシクロブタンの混合ガス（モル比=78.9：16.6：4.5）を
- 25 12 kgf/cm² Gまで圧入した。

次いで、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 8.0 g を仕込んで重合を開始した。重合の進行とともに圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン／パーフルオロシクロブタンの混合ガス（モル比＝52.8：42.7：4.5）を追加圧入して重合圧力を 12 kgf/cm² G に保ちながら重合を続け、途中、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 1.15 g を 9 回に分割してマイクロポンプで仕込んだ。また重合開始から 5 時間経過した時点でジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 4.0 g を追加し、重合を合計で 10 時間行った。

重合終了後、内容物を回収し、水洗して、重合体粉末 127 g を得た。
10 得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

実施例 2

シクロヘキサンの仕込量を 0.85 g にし、重合途中でジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを追加しない以外は実施例 1 と同様の手順を繰り返して、11 時間の重合で粉末状重合体 137 g を得た。得られた
15 ポリマーの物性を表 1 に示す。

実施例 3

最初に仕込むパーフルオロシクロブタンおよびヘキサフルオロプロピレンの量をそれぞれ 600 g および 600 g とし、シクロヘキサンの仕込量を 1.6 g とし、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの量を 1
20 0.0 g とする以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、8 時間の重合で、粉末状重合体 153 g を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

実施例 4

パーフルオロシクロブタンを仕込まずに、最初に仕込むヘキサフルオロ
25 プロピレンの量を 1000 g とし、重合途中でジノルマルプロピルパーオ

キシジカーボネートを追加しない以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、19 時間の重合で、粉末状重合体 130g を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

比較例 1

- 5 シクロヘキサンの量を 0.3g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの量を 6g とし、重合途中でジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを追加しない以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、9 時間の重合で、粉末状重合体 140g を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

10 比較例 2

最初に仕込むパーフルオロシクロブタンおよびヘキサフルオロプロピレンの量をそれぞれ 700g および 500g とし、シクロヘキサンの仕込量を 1.5g とする以外は、同様の操作を繰り返して、4.5 時間の重合で、粉末状重合体 136g を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

15 比較例 3

- 最初に仕込むパーフルオロシクロブタンおよびヘキサフルオロプロピレンの量をそれぞれ 1050g および 150g とし、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3$ H の仕込量を 4.0g、シクロヘキサンの仕込量を 5.0g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの量を 4.0g とし、重合途中でジノルマ
20 ルプロピルパーオキシジカーボネートを追加しない以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、4 時間の重合で、粉末状重合体 123g を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

表 1

	モノマー組成 (モル%) TFE/Et/HFP/H ₂ P	融点 °C	MFR (g/10分) 200°C, 5kg荷重	吸収ピーク比 ¹⁾	ヘイズ (%)	臨界剪断速度 sec ⁻¹ (230°C)
実施例 1	46.1/36.5/17.0/0.4	161.1	10.5	1.87	12.9	360
実施例 2	46.2/35.8/17.5/0.5	158.2	2.1	1.56	11.8	91
実施例 3	48.8/37.8/13.0/0.4	191.8	1.5	1.12	25.3	182
実施例 4	41.3/29.2/29.0/0.5	111.0	46	2.11	10.0	608
比較例 1	46.1/37.2/16.2/0.5	169.1	押出せない	0.91	12.5	6以下
比較例 2	49.8/40.4/9.4/0.4	211.0	押出せない	0.66	34.2	6以下
比較例 3	53.0/43.4/2.8/0.8	256.0	押出せない	0.28	56.9	押出せない

注：1) 赤外吸収スペクトルにおける 1808 cm⁻¹での吸収ピークの高さ/2881 cm⁻¹での

吸収ピークの高さ。

実施例 5

実施例 1 と実施例 2 で得たポリマーは 200℃で、実施例 3 と比較例 1 で得たポリマーは 230℃で、実施例 4 で得たポリマーは 180℃で、比較例 2 で得たポリマーは 250℃で、比較例 3 で得たポリマーは 300℃で、それぞれ溶融させ、内径 120mm の金型を用いて、約 50 kgf/cm² の圧力でプレスして、0.5mm 厚のシートを作成した。

別途、ポリアミド 12（宇部興産株式会社製、商品名：UBE 3035MJ1）を 200℃で、上記と同様の方法によりプレスして 0.5mm 厚のシートを作成した。

- 次に、自動溶着機（嶋倉電子工業株式会社製型番 SKD-FA48）を用い、ポリアミド 12 の適切な成形温度範囲である 230℃で実施例 1 ～実施例 4 および比較例 1 ～比較例 3 で得たポリマーから作成したシートそれぞれとポリアミド 12 を重ね、0.25 kgf/cm² の圧力で 50 秒間加圧して、溶着させた。この時、重ね合わせた 2 枚のシートの一部の間に、ポリアミドのフィルムを挟み、フッ素樹脂とポリアミド 12 の非接触部分を作り、引張り測定時のつかみ部分とする。

得られた溶着シートの接着剥離強度を、オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機により測定した。測定値は、最大剥離強度である。結果を表 2 に示す。

表 2

	剥離強度 (kgf/cm)
実施例 1	5.2
実施例 2	4.1
実施例 3	3.2
実施例 4	4.3
比較例 1	0.4
比較例 2	0.1
比較例 3	0.1 以下

実施例 6

実施例 5 と同様にして、実施例 1 ～実施例 4 および比較例 1 ～比較例 3 で得たポリマーそれぞれから 0.4 mm 厚のシートを作成し、図 1 に示すように、12 mm の長さで端部分を重ね合わせた上側と下側のパイレックス

- 5 (商標) ガラス板 (幅 20 mm、長さ 30 mm、厚さ 5 mm) の間にはさみ、上側のガラス板の他端は、0.4 mm 厚の FEP フィルムをスペーサとして、もう一枚の下側ガラス板と重ね合わせ、全体を 2 枚のステンレス鋼 (SUS) 板の間に置き、ステンレス鋼板の重さと合わせて 0.18 kg/cm² になるように荷重をのせ、電気炉のなかで 230℃ (比較例 3 のみ 300℃)、30 分間放置して試験片を得た。

引張剪断法により、ポリマーで接着したガラス板間の接着強度を測定した。

- 図 2 に示すように、ポリマーで接着した 2 枚のガラス板の外形にあわせた試験用治具を、オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機にセットし、クロスヘッドスピード 20 mm/分 で引張剪断試験を行った。測定値は最大接着強度である。結果を表 3 に示す。

表 3

	接着強度 (kgf/cm ²)
20 実施例 1	142 (ガラス破壊)
実施例 2	138 (ガラス破壊)
実施例 3	102 (ガラス破壊)
実施例 4	128 (ガラス破壊)
比較例 1	42 (界面剥離)
比較例 2	9 (界面剥離)
25 比較例 3	48 (界面剥離)

実施例 7

マルチマニホールダイを使用し、押出し速度 8 m/分 で、表 4 に示した温度条件下、表 5 に示す樹脂を用いて 3 種 3 層の同時押出しにより多層

チューブを成形した。

チューブは、内層、中間層および外層からなり、外径 8 mm および内径 6 mm であり、内層の厚みは 0.2 mm であり、中間層の厚みは 0.1 mm であり、外層の厚みは 0.7 mm であった。

5 実施例 8

マルチマニホールドダイを使用し、押出し速度 8 m/分で、表 4 に示した温度条件下、表 5 に示す樹脂を用いて 2 種 2 層の同時押出しにより多層チューブを成形した。

10 チューブは、内層および外層からなり、外径 8 mm および内径 6 mm であり、内層の厚みは 0.35 mm であり、外層の厚みは 0.65 mm であった。

表 4

層	シリンダー温度 (℃)	樹脂温度 (℃)	ダイ温度 (℃)
実施例 7 の内層	280 290 245 310	3 1 0	2 4 5
15 実施例 7 の中間層 実施例 8 の内層	200 220 245 245	2 4 0	2 4 5
外層	220 240 245 245	2 4 5	2 4 5

比較例 4

20 内径 6 mm、層厚み 0.2 mm の E T F E の単層チューブを押出し、その表面をコロナ放電処理した後、P A 1 2 を 0.8 mm の層厚みで熔融被覆した。

実施例 7 ~ 8 および比較例 4 で製造したチューブについて、以下の試験を行った。

剥離強度

25 チューブから 5 mm 幅のテストピースを切り取り、50 mm/分の引張速度で 180 度剥離試験を行って、層間の接着強度を測定した。

バリエーション

チューブを30cmの長さに切り、fuelC（イソオクタン／トルエン 体積比50：50）／メタノール（体積比：85／15）をチューブ内部に充填し、両端をシールし、40℃で放置し、重量変化を測定して、燃料透過速度（1m²当たり、1日当たりの燃料減少量（g））を計算した。

5 低温衝撃強度

チューブを20cmの長さに切り、-40℃で5時間放置した後、-40℃の雰囲気のまま、チューブの上、高さ30.5cmから450gの荷重を落としチューブの割れを見る。10回測定を行う。n／10で示す（nは割れた数）。

10 上記試験の結果を、表5に示す。

表 5

	内 層	中間層	外 層	剥離強度 (N/cm)	バリヤー性 (g/m ² ・日)	低温衝撃性
実施例 7	ETFE ¹⁾	実施例 2 の 共重合体	ポリアミド ²⁾	31.4	49	0/10
実施例 8	実施例 2 の 共重合体	---	ポリアミド ²⁾	32.6	51	0/10
比較例 4	ETFE ¹⁾	---	ポリアミド ²⁾	0.1	53	0/10

注：1) ネオフロン ETFE EP 610 (ダイキン工業株式会社製、エチレン／

テトラフルオロエチレン系共重合体、融点 225℃、粘度 2×10^4 poise
(温度 250℃、剪断速度 100 sec⁻¹))。

2) PA-12-3035MJ1 (宇部興産株式会社製ポリアミド 12、融点 174℃、
粘度 2×10^4 poise (温度 260℃、剪断速度 100 sec⁻¹))。

実施例 9

- 本発明の実施例 2 で得た共重合体と、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (E T F E) について、太陽電池用表面フィルムとして要求される耐候性、光透過性、接着性、耐傷付性、耐引裂性を、以下の方法により評価した。

耐候性

サンシャインウエザオメーターを用い、A S T M D 6 3 8 に準拠するテストピースに成形したサンプル (厚み 5 0 0 μ m) を、以下の条件で 2 0 0 0 時間暴露した。

- 10 条件 : 6 3 $^{\circ}$ C、9 8 % 湿度雰囲気

純水を 1 8 分 / 2 時間スプレー、光源カーボンアーク法

暴露前と暴露後の引張り強度を、テンシロン万能試験機 (オリエンテック株式会社製) により測定した。最大破断強度と破断伸度の保持率 (%) を、耐候性の尺度として示す。

- 15 また、暴露前と暴露後の色差をスガ試験機 (株) 製 S M カラーコンピューター (S M - 7) を用い、白色標準板を合わせて測定した。尚、 $\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$ である。

光透過性

- 20 全光線透過率および H A Z E 値を、東洋精機製作所 (株) 製ヘイズメーターを用いて測定した。

条件 : 室温

試料厚み : 5 0 0 μ m

ガラスとの接着強度

実施例 6 と同様にして測定した。

- 25 フィルム引裂き強度

エルメンドルフ引裂き試験機を用い測定した。フィルム厚みは $200\mu\text{m}$ であった。試験片の寸法およびスリット位置は図 4 に示す。

フィルムスクラッチ試験

カーボンスチール製ブレードの刃先に 2 ポンドの荷重を加え、厚み $250\mu\text{m}$ のフィルム上を引っ掻いた後の傷の状態を、目視で観察した。
結果を表 6 に示す。

表 6

	実施例 2 の共重合体	ETFE ¹⁾
10 耐候性		
引張り強度保持率(%)	101%	102%
伸び保持率(%)	102%	103%
15 光透過性(500 μm フィルム)		
全光線透過率(%)	91.8	72.2
H A Z E 値	5.0	54.7
ガラスとの接着強度(kgf/cm ²)	138(ガラス破壊)	42(界面剥離)
フィルム引裂き強度(kgf/mm)	14.0	6.2
フィルムスクラッチ試験	引掻傷の貫通無	引掻傷の貫通無
20 色 差	暴露前	暴露後
L	85.70	85.59
a	0.75	0.78
b	4.80	4.91
ΔE	0.16	0.27

注：1) ダイキン工業株式会社製ネオフロン ETFE

25 EP-543。

実施例 10

3 層のフィードブロックダイを使用し、押出し速度 10m/分 で表 7 に示した温度条件下、表 8 に示す樹脂を用いて 3 種 3 層の同時押出しにより多層フィルムを成形した。

30 フィルムは、ポリエチレン層(厚さ 0.17mm)、中間層(レクスパール RA3150)(厚さ 0.05mm)、実施例 2 の共重合体層(厚さ 0.08

mm) からなる 3 層フィルムであった。

実施例 11

実施例 10 と同様に表 7 の温度条件下、表 8 に示す樹脂を用いて 3 層フィルムを成形した。フィルムは、ポリエステル層（厚さ 0.17 mm）、中間層（TPAE-8）（厚さ 0.05 mm）、実施例 2 の共重合体層（厚さ 0.08 mm）を有していた。

表 7

層	シリンダー温度 (℃)	樹脂温度 (℃)	ダイ温度 (℃)
10 実施例 10 の ポリエチレン層	160 220 230 230	228	230
実施例 11 の ポリエステル層	250 260 260 260	260	255
15 実施例 10 の中間層	160 220 230 -	230	230
実施例 11 の中間層	200 220 230 -	233	255
実施例 10 の 共重合体層	200 230 230	230	230
実施例 11 の 共重合体層	200 230 240 -	242	255

表 8

	反対側層	中間層層	共重合体層	剥離強度 (N/cm)
10 実施例 10	UBE ポリエチレン ¹⁾ L519	レクスパール ²⁾ RA3150	実施例 2 の 共重合体	>54.0 でチャック部 で切断
25 実施例 11	ダイナイト ³⁾ KR-560	TPAE-8 ⁴⁾	実施例 2 の 共重合体	>39.2 でチャック部 で切断

注：1) 宇部興産株式会社製ポリエチレン樹脂（融点 107℃）。

2) 日本ポリオレフィン株式会社製エポキシ基含有ポリエチレン樹脂（融点 100℃）。

3) 三菱レイヨン株式会社製ポリエチレンテレフタレート樹脂（融点 240℃）。

4) 富士化成工業株式会社製重合脂肪酸系ポリアミドエラストマー（ポリエーテルエステルアミド）。

剥離強度測定

実施例 10 および 11 で得たフィルムから 1 cm 幅のテストピースを切り取り、中間層と反対側層間の剥離強度を、50 mm/分の引張り速度での 180 度剥離試験で測定した。結果を上記表 8 に示す。

請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン30モル%～81モル%と少なくとも1種の他のモノマー7.0～19モル%からなり、ポリマー鎖末端がカーボネート末端であり、

5 0.1～100g/10分のメルトフローレート(200℃, 5kg荷重)、および

90～200℃の融点、

を有するテトラフルオロエチレン共重合体。

2. テトラフルオロエチレンの割合が40モル%～81モル%であり、
10 少なくとも1種の他のモノマーの割合が6.0～19モル%であり、メルトフローレート(200℃, 5kg荷重)は1.0～100g/10分であり、さらに、230℃で $10 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の臨界剪断速度を有する請求項1に記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

3. メルトフローレート(200℃, 5kg荷重)が1.0～50g/1
15 0分である請求項1または2に記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

4. テトラフルオロエチレン共重合体が、テトラフルオロエチレン、エチレン、式： $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (式中、 R_f は炭素数2～10のフルオロアルキル基である。)で示されるフルオロビニル化合物、およびヘキサフルオロプロピレンを含んでなり、テトラフルオロエチレンとエチレンのモル
20 比が40:60～90:10であり、フルオロビニル化合物の含有量が(共重合体全体に対して)0～10モル%であり、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が(共重合体全体に対して)10～30モル%である請求項1～3のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

5. フルオロビニル化合物が、式：

25 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$

(式中、 n は 3 ～ 5 の整数である。)

で示される化合物である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

5 6. 赤外線吸収スペクトルにおける主鎖の CH_2 基に起因する 2881 cm^{-1} の吸収ピークの高さに対する、末端カーボネート基に起因する 808 cm^{-1} の吸収ピークの高さの比が、少なくとも 0.7 である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体からなるフィルム。

10 8. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体からなる層と他の材料の層とを含んでなる積層体。

9. 他の材料が、該テトラフルオロエチレン共重合体以外の含フッ素樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、珪素質材料または金属である請求項 8 に記載の積層体。

15 10. 熱可塑性樹脂層、該テトラフルオロエチレン共重合体からなる中間層、および該テトラフルオロエチレン共重合体以外の含フッ素樹脂層を含んでなる請求項 8 に記載の積層体。

11. 熱可塑性樹脂、および該テトラフルオロエチレン共重合体からなる層を含んでなる請求項 8 に記載の積層体。

20 12. 熱可塑性樹脂外層、該テトラフルオロエチレン共重合体からなる中間層、および該テトラフルオロエチレン共重合体以外の含フッ素樹脂内層を含んでなる請求項 8 に記載の積層体からなる積層チューブ。

13. 燃料配管用チューブである請求項 12 に記載の積層チューブ。

25 14. 熱可塑性樹脂外層、および該テトラフルオロエチレン共重合体内層を含んでなる請求項 8 に記載の積層体からなる積層チューブ。

15. 燃料配管用チューブである請求項14に記載の積層チューブ。

16. 請求項1～6のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体からなる太陽電池用表面フィルム。

5 17. 請求項1～6のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体からなる太陽電池用透明充填材。

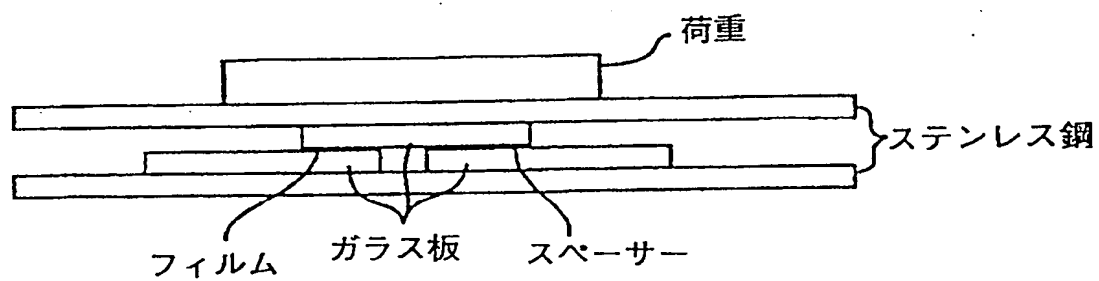
18. 請求項1～6のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体からなる層、該層の一表面上に形成された中間層、並びに該中間層の上に形成され、樹脂層、シリコン層、ゴム層、熱可塑性エラストマー層、金属層、ガラス層、木質層、セラミック層、天然石層、コンクリート層、
10 セメント層、石綿スレート層、紙層、皮革層およびホーロー鋼層から選択される少なくとも1種の他の層を含んでなる積層体。

19. 該中間層が、分子鎖中にアミド基およびエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1種の基を有するポリマー材料からなる請求項18に記載の積層体。

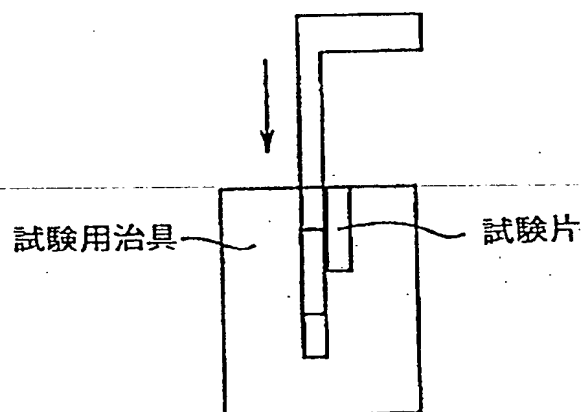
15 20. 該中間層が、ポリアミド系樹脂、ポリアミド系エラストマー、ポリアミド系樹脂アロイ、エポキシ基含有ポリオレフィン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂からなる請求項18に記載の積層体。

20 21. 該他の層は、その少なくとも1表面上に印刷層を有する請求項18～20のいずれかに記載の積層体。

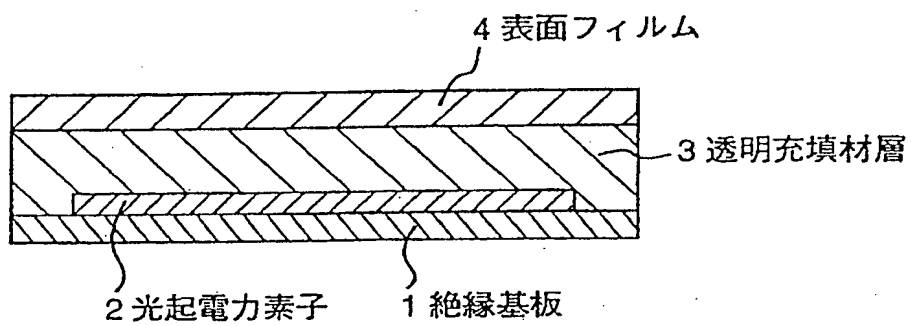
【図 1】



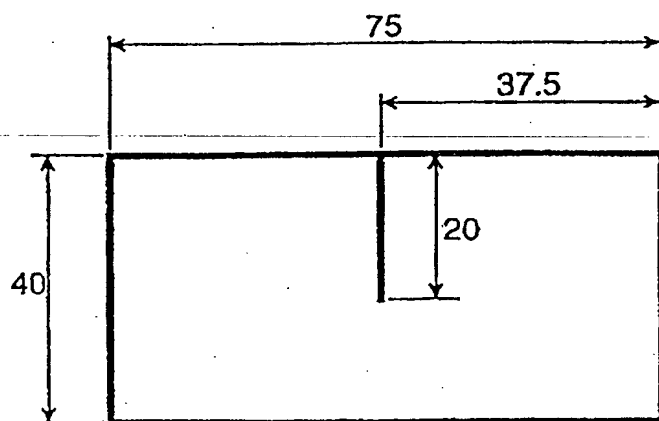
【図 2】



【図 3】



【図 4】



単位mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F214/26, B32B27/30, H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F14/00-14/26, C08F214/00-214/26, B32B27/00-27/30,
H01M14/00, H01L31/00-31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-159410, A (Daikin Industries, Ltd.), July 19, 1986 (19. 07. 86),	1
Y	Page 2, upper right column, line 39, lower right column, lines 12 to 17 (Family: none)	2, 3, 7-21
X	JP, 2-84408, A (Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia Sinicia),	1
Y	March 26, 1990 (26. 03. 90), Claims & CN, 85100490, A & CN, 85100491, A & EP, 199991, A & JP, 61-281146, A & US, 4749752, A & US, 5087680, A	2-3
X	JP, 54-31492, A (Daikin Industries, Ltd.), March 8, 1979 (08. 03. 79),	1
Y	Claims & JP, 60-50813, B	2-3
X	JP, 52-887, A (Daikin Industries, Ltd.), January 6, 1977 (06. 01. 77),	1
Y	Claims & JP, 57-40847, B	2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 4, 1998 (04. 08. 98)Date of mailing of the international search report
August 11, 1998 (11. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-73994, A (Daikin Industries, Ltd.), June 21, 1977 (21. 06. 77),	1
Y	Claims & JP, 59-28211, B	2-3
X	JP, 8-301940, A (Ausimont S.p.A.), November 19, 1996 (19. 11. 96),	1
Y	Claims (Family: none)	2-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁶ C08F214/26, B32B 27/30 H01M 14/00, H01L 31/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁶ C08F 14/00-14/26, C08F214/00-214/26 B32B 27/00-27/30, H01M 14/00 H01L 31/00-31/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 61-159410, A (ダイキン工業株式会社), 19. 7月. 1986 (19. 07. 86), 第2頁右上欄第3	1
Y	-9行及び同頁右下欄第12-17行 (ファミリーなし)	2, 3, 7 -21
X	J P, 2-84408, A (中国科学院上海有机化学研究所), 26. 3月. 1990 (26. 03. 90), 特許請求の範囲	1
Y	&CN, 85100490, A&CN, 85100491, A &EP, 199991, A&J P, 61-281146, A &US, 4749752, A&US, 5087680, A	2-3
X	J P, 54-31492, A (ダイキン工業株式会社),	1
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04. 08. 98	国際調査報告の発送日 11.08.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小野 寺 務 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	8. 3月. 1979 (08. 03. 79), 特許請求の範囲 & J P, 60-50813, B	2-3
X	J P, 52-887, A (ダイキン工業株式会社), 6. 1月. 1977 (06. 01. 77), 特許請求の範囲	1
Y	& J P, 57-40847, B	2-3
X	J P, 52-73994, A (ダイキン工業株式会社), 21. 6月. 1977 (21. 06. 77), 特許請求の範囲	1
Y	& J P, 59-28211, B	2-3
X	J P, 8-301940, A (オーシモン ト エス. ピー. エ ー.),	1
Y	19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-3